



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C03C 3/087, 4/02, 4/08		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/07952 (43) Date de publication internationale: 17 février 2000 (17.02.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE99/00094</p> <p>(22) Date de dépôt international: 26 juillet 1999 (26.07.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/10020 31 juillet 1998 (31.07.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): GLAVERBEL [BE/BE]; Chaussée de la Hulpe 166, B-1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort) (BE).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): COSTER, Dominique [BE/BE]; Rue Bois de Boquet 29 A, B-5020 Templeux (BE). FOGUENNE, Marc [BE/BE]; Rue du Surtia 28, B-5081 Saint-Denis (BE).</p> <p>(74) Mandataires: VANDENBERGHEN, Lucienne etc.; Glaverbel, Département de la Propriété Industrielle, Centre R. & D., Rue de l'Aurore 2, B-6040 Jumet (BE).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: DEEP COLOURED GREEN-TO-BLUE SHADE SODA-LIME GLASS</p> <p>(54) Titre: VERRE SODO-CALCIQUE COLORE FONCE DE NUANCE VERTE A BLEUE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a coloured soda-lime glass deep coloured with a green-to-blue shade. It contains 0.40 to 0.52 wt. % of FeO, present under illuminant A and for a glass thickness of 4 mm, a light transmittance (TLA4) less than 70 %, a selectivity (SE4) higher than 1.65 and an ultraviolet radiation transmittance (TUV4) less than 8 %. Said glass is particularly suited for lateral rear glazing and rear glazing for motor vehicles.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente invention concerne un verre coloré sodo-calcique coloré foncé de nuance verte à bleue. Il contient de 0.40 à 0.52 % en poids de FeO, présente sous illuminant A et pour une épaisseur de verre de 4 mm, une transmission lumineuse (TLA4) inférieure à 70 %, une sélectivité (SE4) supérieure à 1.65 et une transmission du rayonnement ultraviolet (TUV4) inférieure à 8 %. Ce verre convient particulièrement aux vitrages latéraux arrière et aux lunettes arrière pour automobile.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		

VERRE SODO-CALCIQUE COLORE FONCE DE NUANCE VERTE A BLEUE

La présente invention concerne un verre sodo-calcique coloré foncé de nuance verte à bleue composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants.

5 L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui contient les constituants suivants (pourcentages en poids):

	Na ₂ O	10 à 20 %
	CaO	0 à 16 %
10	SiO ₂	60 à 75 %
	K ₂ O	0 à 10 %
	MgO	0 à 10 %
	Al ₂ O ₃	0 à 5 %
	BaO	0 à 2 %
15	BaO + CaO + MgO	10 à 20 %
	K ₂ O + Na ₂ O	10 à 20 %

20 Ce type de verre trouve un très large usage dans le domaine des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile, par exemple. On le fabrique couramment sous forme de ruban par le procédé d'étirage ou de flottage. Un tel ruban peut être découpé sous forme de feuilles qui peuvent ensuite être bombées ou subir un traitement de renforcement des propriétés mécaniques, par exemple une trempe thermique.

25 Lorsqu'on parle des propriétés optiques d'une feuille de verre, il est en général nécessaire de rapporter ces propriétés à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise 2 illuminants standards. L'illuminant C et l'illuminant A définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). L'illuminant C représente la lumière du jour moyenne ayant une température de couleur de 6700 K. Cet illuminant est surtout utile pour évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés au bâtiment. L'illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à une température d'environ 2856 K. Cet illuminant figure la lumière émise par des phares de voiture et est essentiellement destiné à évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés à l'automobile. La

— Commission Internationale de l'Eclairage a également publié un document intitulé "Colorimétrie, Recommandations Officielles de la C.I.E." (mai 1970) qui décrit une théorie selon laquelle les coordonnées colorimétriques pour la lumière de chaque longueur d'onde du spectre visible sont définies de manière à pouvoir être représentées sur un diagramme ayant des axes orthogonaux x et y, appelé diagramme trichromatique C.I.E. Ce diagramme trichromatique montre le lieu représentatif de la lumière de chaque longueur d'onde (exprimée en nanomètres) du spectre visible. Ce lieu est appelé "spectrum locus" et la lumière dont les coordonnées se placent sur ce spectrum locus est dite posséder 100 % de pureté d'excitation pour la longueur d'onde appropriée. Le spectrum locus est fermé par une ligne appelée ligne des pourpres qui joint les points du spectrum locus dont les coordonnées correspondent aux longueurs d'onde 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). La surface comprise entre le spectrum locus et la ligne des pourpres est celle disponible pour les coordonnées trichromatiques de toute lumière visible. Les coordonnées de la lumière émise par l'illuminant C par exemple, correspondent à x = 0,3101 et y = 0,3162. Ce point C est considéré comme représentant de la lumière blanche et de ce fait a une pureté d'excitation égale à zéro pour toute longueur d'onde. Des lignes peuvent être tirées depuis le point C vers le spectrum locus à toute longueur d'onde désirée et tout point situé sur ces lignes peut être défini non seulement par ses coordonnées x et y, mais aussi en fonction de la longueur d'onde correspondant à la ligne sur laquelle il se trouve et de sa distance depuis le point C rapportée à la longueur totale de la ligne de longueur d'onde. Dès lors, la teinte de la lumière transmise par une feuille de verre coloré peut être décrite par sa longueur d'onde dominante et sa pureté d'excitation exprimée en pour-cent.

En fait, les coordonnées C.I.E. de lumière transmise par une feuille de verre coloré dépendront non seulement de la composition du verre mais aussi de son épaisseur. Dans la présente description, ainsi que dans les revendications, toutes les valeurs de la pureté d'excitation P, de la longueur d'onde dominante λ_D de la lumière transmise, et du facteur de transmission lumineuse du verre (TLC5) sont calculées à partir des transmissions spécifiques internes spectrales (TSI_λ) d'une feuille de verre de 5 mm d'épaisseur. La transmission spécifique interne spectrale d'une feuille de verre est régie uniquement par l'absorption du verre et peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert:

35 $TSI_\lambda = e^{-EA\lambda}$ où A_λ est le coefficient d'absorption du verre (en cm^{-1}) à la longueur d'onde considérée et E l'épaisseur du verre (en cm). En première approximation, TSI_λ peut également être représenté par la formule

$$(I_{3\lambda} + R_{2\lambda}) / (I_{1\lambda} - R_{1\lambda})$$

5 où $I_{1\lambda}$ est l'intensité de la lumière visible incidente à une première face de la feuille de verre, $R_{1\lambda}$ est l'intensité de la lumière visible réfléchie par cette face, $I_{3\lambda}$ est l'intensité de la lumière visible transmise à partir de la seconde face de la feuille de verre et $R_{2\lambda}$ est l'intensité de la lumière visible réfléchie vers l'intérieur de la feuille par cette seconde face.

Dans la description qui suit ainsi que dans les revendications, on utilise encore:

- la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TLA), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration 10 entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot E_\lambda \cdot S_\lambda / \sum E_\lambda \cdot S_\lambda$ dans laquelle T_λ est la transmission à la longueur d'onde λ , E_λ est la distribution spectrale de l'illuminant A et S_λ est la sensibilité de l'oeil humain normal en fonction de la longueur d'onde λ .
- la transmission énergétique totale (TE), mesurée pour une épaisseur de 4 mm 15 (TE4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde 300 et 2150 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot E_\lambda / \sum E_\lambda$ dans laquelle E_λ est la distribution énergétique spectrale du soleil à 30° au dessus de l'horizon.
- la sélectivité (SE), mesurée par le rapport de la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A et de la transmission énergétique totale (TLA/TE).
- 20 - la transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre 280 et 380 nm de l'expression: $\sum T_\lambda \cdot U_\lambda / \sum U_\lambda$ dans laquelle U_λ est la distribution spectrale du rayonnement ultraviolet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

25 La présente invention concerne en particulier des verres colorés foncés de nuance verte à bleue. Ces verres sont généralement choisis pour leurs propriétés protectrices vis à vis du rayonnement solaire et leur emploi dans le bâtiment est connu. Ils sont utilisés en architecture ainsi que pour vitrer partiellement certains véhicules ou compartiments de chemin de fer.

30 La présente invention concerne un verre foncé de nuance verte à bleue hautement sélectif spécialement approprié pour entrer dans la composition de vitrages de voitures et en particulier de vitrages latéraux arrière et lunette arrière. Il est en effet important dans le domaine automobile que les vitrages de véhicules offrent une transmission lumineuse suffisante tout en présentant une 35 transmission énergétique la plus faible possible afin d'éviter toute surchauffe de l'habitacle par temps ensoleillé. De tels vitrages peuvent être feuillettés et comprendre alors une ou plusieurs feuilles de verre selon l'invention.

L'invention fournit un verre sodo-calcique coloré composé de

— constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, qui contient de 0.40 à 0.52 % en poids de FeO et présente sous illuminant A et pour une épaisseur de verre de 4 mm, une transmission lumineuse (TLA4) inférieure à 70 %, une sélectivité (SE4) supérieure à 1.65 et une transmission du rayonnement ultraviolet (TUV4) inférieure à 8 %.

La combinaison de ces propriétés optiques est particulièrement avantageuse en ce qu'elle offre, tout en assurant une transmission de la lumière à travers le verre suffisante pour les utilisations auxquelles il est destiné, une haute valeur de sélectivité et une faible valeur de transmission dans l'ultraviolet. Ceci 10 permet à la fois d'éviter l'échauffement intérieur des volumes délimités par des vitrages selon l'invention, ce qui permet d'obtenir un gain d'énergie lorsque des systèmes de conditionnement d'air sont utilisés dans lesdits volumes, ainsi que la décoloration inesthétique des objets placés à l'intérieur de ces volumes, sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet.

15 De préférence, le verre selon l'invention possède une sélectivité (SE4) supérieure ou égale à 1.70, de préférence à 1.75. De telles valeurs de sélectivité permettent d'optimiser l'efficacité de filtration thermique d'un vitrage pour une transmission lumineuse donnée et dès lors d'améliorer le confort des espaces vitrés en limitant leur surchauffe lors d'un fort ensoleillement.

20 De préférence, le verre selon l'invention offre une transmission lumineuse supérieure à 15 %, de préférence à 20 % et inférieure à 50 %, de préférence à 45 %. Ces valeurs sont bien adaptées à l'utilisation du verre en tant que vitrage latéral arrière et lunettes arrière de véhicules.

25 Avantageusement, la longueur d'onde dominante du verre selon l'invention est inférieure à 550 nm, de préférence à 520 nm. Des verres d'une nuance respectant ces limites supérieures sont considérés comme esthétiques.

Il est préférable qu'un verre coloré selon l'invention offre une pureté 30 de couleur en transmission (P) supérieure à 9 %, plus préférablement encore supérieure à 10 %. De telles valeurs de pureté donnent au verre un niveau de coloration apprécié dans les usages qui sont les siens.

Le fer est en fait présent dans la plupart des verres existant sur le marché, soit en tant qu'impureté, soit introduit délibérément en tant qu'agent 35 colorant. La présence de Fe^{3+} confère au verre une légère absorption de la lumière visible de faible longueur d'onde (410 et 440 nm) et une très forte bande d'absorption dans ultraviolet (bande d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions Fe^{2+} provoque une forte absorption dans l'infrarouge (bande d'absorption centrée sur 1050 nm). Les ions ferriques donnent au verre une légère coloration jaune, tandis que les ions ferreux donnent une coloration bleu-vert plus

prononcée. Toutes autres considérations restant égales, ce sont les ions Fe^{2+} qui sont responsables de l'absorption dans le domaine infrarouge et qui conditionnent donc TE. La valeur de TE diminue, ce qui fait augmenter celle de SE, lorsque la concentration en Fe^{2+} augmente. En favorisant la présence d'ions Fe^{2+} vis à vis des ions Fe^{3+} , l'on obtient donc une sélectivité élevée.

De préférence, le verre selon l'invention comprend en tant qu'agent colorant en plus du fer, un au moins des éléments chrome, cobalt, vanadium, sélénium, titane, cérium et manganèse. L'ajout de quantités très faibles de ces éléments permet d'ajuster les propriétés optiques du verre de façon optimale et spécialement d'obtenir un verre hautement sélectif.

On peut produire du verre ayant à peu près une coloration similaire à celle du verre selon l'invention en utilisant notamment du nickel comme agent colorant. La présence de nickel présente cependant des inconvénients, spécialement lorsque le verre doit être produit par le procédé de flottage. Dans le procédé de flottage, un ruban de verre chaud est acheminé le long de la surface d'un bain d'étain fondu de sorte que ses faces soient planes et parallèles. Afin d'éviter l'oxydation de l'étain à la surface du bain, ce qui conduirait à l'entraînement d'oxyde d'étain par le ruban, on maintient une atmosphère réductrice au-dessus du bain. Lorsque le verre contient du nickel, celui-ci est partiellement réduit par l'atmosphère surmontant le bain d'étain donnant naissance à un voile dans le verre produit. Cet élément est également peu propice à l'obtention d'une valeur élevée de la sélectivité du verre qui le contient car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine de l'infra-rouge ce qui conduit à une valeur de TE importante. De plus, le nickel présent dans le verre peut former du sulfure NiS. Ce sulfure existe sous diverses formes cristallines, stables dans des domaines de températures différents, et dont les transformations l'une en l'autre créent des problèmes lorsque le verre doit être renforcé par un traitement de trempe thermique, comme c'est le cas dans le domaine de l'automobile et aussi pour certains vitrages du bâtiment (balcons, allèges, ...). Le verre conforme à l'invention qui ne contient pas de nickel est donc particulièrement bien adapté à la fabrication par le procédé de flottage ainsi qu'à un usage architectural ou dans le domaine des véhicules automobiles ou autres.

Les effets des différents agents colorants envisagés individuellement, pour l'élaboration d'un verre sont les suivants (selon "Le Verre" de H. Scholze - traduit par J. Le Dû - Institut du Verre - Paris):

Cobalt: Le groupe $[Co^{II}O_4]$ produit une coloration bleu intense.

Chrome: La présence du groupe $[Cr^{III}O_6]$ donne naissance à des bandes d'absorption à 650 nm et donne une couleur vert clair. Une oxydation

plus poussée donne naissance au groupe $[Cr^{VI}O_4]$ qui provoque une bande d'absorption très intense à 365 nm et donne une coloration jaune.

Vanadium: Pour des teneurs croissantes en oxydes alcalins, la couleur vire du vert à l'incolore, ce qui est provoqué par l'oxydation du groupe 5 $[V^{III}O_6]$ en $[V^{IV}O_4]$.

Sélénum: Le cation Se^{4+} n'a pratiquement pas d'effet colorant, tandis que l'élément non chargé Se^0 donne une coloration rose. L'anion Se^{2-} forme un chromophore avec les ions ferriques présents et confère de ce fait une couleur brun-rouge au verre.

10 Titane: Le TiO_2 introduit dans le verre en quantité suffisante permet d'obtenir par réduction $[Ti^{III}O_6]$ qui colore en violet ou $[Ti^{IV}O_4]$. Cette coloration peut virer aussi au marron.

Manganèse: Le groupe $[Mn^{III}O_6]$ dans les verres riches en alcalins crée une couleur violette.

15 Cérium: La présence des ions cérium dans la composition permet d'obtenir une forte absorption dans le domaine ultra violet. L'oxyde de cérium existe sous deux formes: $[Ce^{IV}]$ absorbe dans l'ultra violet autour de 240 nm et $[Ce^{III}]$ absorbe dans l'ultra violet autour de 314 nm.

20 Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre contenant plusieurs agents colorants résultent donc d'une interaction complexe entre ceux-ci. En effet, ces agents colorants ont un comportement qui dépend fortement de leur état rédox et donc de la présence d'autres éléments susceptibles d'influencer cet état.

25 Dans des formes préférées, le verre selon l'invention présente des propriétés optiques qui se situent dans les gammes définies ci-dessous:

$$20\% < TLA4 < 40\%$$

$$15\% < TE4 < 25\%$$

$$0\% < TUV4 < 5\%$$

$$480\text{ nm} < \lambda_D < 520\text{ nm}$$

$$10\% < P < 20\%$$

30

La gamme de transmission lumineuse ainsi définie rend le verre selon l'invention particulièrement utile pour supprimer l'éblouissement par la lumière des phares d'automobiles lorsqu'il entre dans la composition de vitrages latéraux arrière ou comme lunette arrière de véhicules. La gamme de transmission énergétique correspondante assure au verre sa haute sélectivité. Quant aux gammes de longueurs d'ondes dominantes et de pureté d'excitation, elles

correspondent à des nuances et une intensité de couleur particulièrement appréciées, spécialement selon les canons en vigueur en la matière actuellement dans les domaines architecturaux et automobiles.

5 Ces propriétés sont obtenues à partir des pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

	Fe_2O_3	1.2 à 1.85 %
	FeO	0.40 à 0.50 %
10	Co	0.0020 à 0.0130 %
	Cr_2O_3	0 à 0.0240 %
	V_2O_5	0 à 0.1 %
	Se	0 à 0.0015 %

15 L'utilisation du vanadium en tant qu'agent colorant offre l'avantage de limiter les coûts de production du verre selon l'invention de par le caractère peu onéreux de cet élément. D'autre part, le vanadium est également bénéfique à la protection de l'environnement par son caractère peu polluant et à l'obtention de la faible valeur de transmission du rayonnement ultraviolet du verre selon 20 l'invention. Le vanadium présente également une forte absorption dans le domaine du rayonnement infrarouge, ce qui est propice à l'obtention d'un verre présentant une faible transmission énergétique et une haute sélectivité. Quant au chrome, son utilisation n'est pas défavorable à la préservation des parois réfractaires du four de fabrication du verre vis à vis desquelles ils ne présentent pas de risques de corrosion. L'utilisation du sélénium en tant qu'agent colorant permet 25 de obtenir un verre plus neutre, c'est à dire plus grisâtre, que ceux ne comprenant pas cet agent.

Selon des formes spécialement préférées, le verre selon l'invention présente des propriétés optiques situées dans les gammes suivantes:

30	$25 \% < \text{TLA4} < 35\%$
	$15 \% < \text{TE4} < 20\%$
	$0 \% < \text{TUV4} < 3.5\%$
	$495 \text{ nm} < \lambda_D < 500 \text{ nm}$
	$10 \% < P < 15\%$

35 Le verre présentant des propriétés optiques comprises dans les gammes plus restreintes définies ci-dessus est particulièrement performant puisqu'il

réunit des propriétés de transmission énergétique et lumineuse optimales pour être utilisé comme vitrages latéraux arrière et lunette arrière de véhicule. Dans son utilisation architecturale, il combine ses qualités esthétiques à une importante économie d'énergie liée à une moindre sollicitation des systèmes de conditionnement d'air. Dans les utilisations en question, il est préférable que le verre selon l'invention présente une TLA4 inférieure à 30 %, plus préférablement encore inférieure à 28 %.

De telles propriétés sont obtenues à partir des pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

	Fe_2O_3	1.45 à 1.85 %
	FeO	0.40 à 0.45 %
	Co	0.0030 à 0.0120 %
	Cr_2O_3	0.0190. à 0.0230 %
15	V_2O_5	0.0350 à 0.0550 %
	Se	0 à 0.0010 %

Il est remarquable que des verres selon l'invention contenant du sélénium offrent une sélectivité supérieure ou égale à 1.65. Néanmoins, on préfère que le verre selon l'invention ne contienne pas cet agent colorant, qui est cher et s'incorpore dans le verre avec un faible rendement.

De préférence, le verre selon l'invention présente un pourcentage en poids de FeO supérieur à 0.42.

Le verre selon l'invention est utilisé de préférence sous forme de feuilles ayant une épaisseur de 3 ou 4 mm pour les vitres latérales arrière et la lunette arrière de véhicules et des épaisseurs de plus de 4 mm dans le bâtiment. Lorsque le verre selon l'invention entre dans la composition de vitrages feuillettés, il est utilisé de préférence selon des épaisseurs de l'ordre de 2 mm.

Le verre selon l'invention possède également de préférence, une transmission lumineuse totale sous illuminant C pour une épaisseur de 5 mm (TLC5) comprise entre 15 et 35 %, ce qui le rend propice à supprimer l'éblouissement par la lumière du soleil lorsqu'il est utilisé dans le bâtiment.

Le verre selon l'invention peut être revêtu d'une couche d'oxydes métalliques réduisant son échauffement par le rayonnement solaire et par conséquent celui de l'habitacle d'un véhicule d'une pièce d'un bâtiment utilisant un tel verre comme vitrage.

Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces

matières. Les colorants ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités d'agents colorants ajoutées, en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En pratique, le fer est ajouté sous forme de potée ou de composés contenant du fer réduit (FeO), le cobalt sous forme de sulfate hydraté, tel que $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ou $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ ou d'oxydes, le chrome sous forme de bichromate tel que $K_2Cr_2O_7$. Quant au vanadium, on l'introduit sous forme d'oxyde ou de vanadate de sodium. Le cérium est introduit sous forme d'oxyde ou de carbonate. Le sélénium est ajouté sous forme élémentaire ou sous forme de sélénite tel que Na_2SeO_3 , ou $ZnSeO_3$. Le titane est lui introduit sous forme de TiO_2 ou d'un oxyde mixte. Quant au manganèse, il est introduit sous forme d'oxyde ou de sel.

D'autres éléments sont parfois présents en tant qu'impuretés dans les matières premières utilisées pour fabriquer le verre selon l'invention, que ce soit dans les matières naturelles, dans le verre recyclé ou dans les scories, mais lorsque la présence de ces impuretés ne confère pas au verre des propriétés hors des limites définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention.

La présente invention sera illustrée par les exemples spécifiques de propriétés optiques et de compositions qui suivent.

20

EXEMPLES 1 à 55

Le tableau I donne à titre indicatif et non limitatif la composition de base du verre ainsi que les constituants de la charge vitrifiable à fondre pour produire les verres selon l'invention. Les tableaux IIa et IIb donnent les propriétés optiques et les proportions en poids des agents colorants d'un verre comprenant ou non le sélénium parmi ses agents colorants. Ces proportions sont déterminées par fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée.

Le mélange vitrifiable peut, si nécessaire, contenir un agent réducteur tel que du coke, du graphite ou du laitier ou un agent oxydant tel que du nitrate. Dans ce cas, les proportions des autres matériaux sont adaptées afin que la composition du verre demeure inchangée.

30

TABLEAU I

Analyse du verre de base		Constituants du verre de base	
SiO ₂	71.5 à 71.9 %	Sable	571.3
Al ₂ O ₃	0.8 %	Feldspath	29.6
CaO	8.8 %	Chaux	35.7
MgO	4.2 %	Dolomie	167.7
Na ₂ O	14.1 %	Na ₂ CO ₃	189.4
K ₂ O	0.1 %	Sulfate	5.0
SO ₃	0.05 à 0.45 %		

TABLEAU IIa

Ex	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	Co (ppm)	V ₂ O ₅ (ppm)	Cr ₂ O ₃ (ppm)	Se (ppm)	λ _D * (nm)	P (%)	TLA4 (%)	TE4 (%)	SE4 (%)	TUV4 (%)
1	1.80	0.49	31	261	20	2	505.4	9.5	34.0	18.4	1.85	0.9
2	1.70	0.44	61	51	34	3	495.3	12.0	35.1	19.4	1.80	1.2
3	1.81	0.45	58	10	237	9	526.3	8.4	30.3	15.8	1.92	2.0
4	1.67	0.45	75	950	124	5	505.3	8.7	29.9	16.7	1.79	0.6
5	1.71	0.43	81	354	9	3	494.0	12.7	31.8	18.3	1.74	1.2
6	1.58	0.42	67	519	168	14	528.6	7.2	31.4	18.4	1.71	2.1
7	1.68	0.42	78	215	7	12	500.2	7.2	30.7	18.3	1.68	1.7
8	1.42	0.41	78	7	241	8	494.0	13.1	31.9	18.3	1.74	5.0
9	1.55	0.43	82	910	78	3	495.0	13.3	30.0	17.1	1.76	1.5
10	1.47	0.41	69	257	175	9	498.4	9.6	32.6	18.5	1.76	3.7
11	1.63	0.41	75	497	15	12	502.4	6.9	29.5	17.2	1.71	1.4

TABLEAU IIb

Ex	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	Co (ppm)	V ₂ O ₅ (ppm)	Cr ₂ O ₃ (ppm)	λ _D * (nm)	P (%)	TLA4 (%)	TE4 (%)	SE4	TUV4 (%)
12	1.68	0.46	59	343	197	500.7	11.2	32.8	17.2	1.91	2.2
13	1.62	0.44	60	707	199	501.6	10.8	32.9	17.5	1.88	2.2
14	1.62	0.43	76	469	197	495.9	14.0	31.6	17.4	1.82	2.6
15	1.66	0.43	72	710	100	497.4	12.2	31.8	17.4	1.83	1.9
16	1.59	0.43	100	397	200	491.9	18.2	28.7	16.5	1.74	2.5
17	1.57	0.43	82	465	203	494.4	15.1	31.8	17.8	1.79	2.9
18	1.59	0.42	103	782	193	492.9	17.3	28.0	16.3	1.72	2.2
19	1.63	0.42	74	525	201	497.7	12.7	32.2	17.6	1.83	2.4
20	1.52	0.42	104	399	108	489.3	20.1	30.4	17.9	1.70	3.1
21	1.59	0.42	58	409	197	496.5	13.5	30.8	17.2	1.79	2.2
22	1.59	0.42	63	711	190	502.4	10.3	33.5	18.2	1.84	2.1
23	1.66	0.41	102	623	199	494.3	15.6	28.4	16.6	1.72	1.9
24	1.83	0.50	122	307	137	495.9	14.2	22.1	12.2	1.81	0.5
25	1.71	0.48	60	510	150	499.9	11.6	31.5	15.9	1.98	1.6
26	1.51	0.42	80	462	292	496.5	14.3	31.3	17.4	1.80	3.1
27	1.64	0.42	92	426	295	496.4	14.5	29.2	16.5	1.77	2.2
28	1.57	0.42	72	469	204	496.6	13.1	33.4	18.4	1.81	2.8
29	1.63	0.41	84	497	202	495.9	14.0	31.0	17.4	1.79	2.3
30	1.56	0.40	62	329	204	498.3	11.7	35.5	19.4	1.83	3.0
31	1.51	0.42	80	462	205	494.4	15.3	32.1	17.9	1.80	1.7
32	1.64	0.42	92	426	210	494.2	15.4	29.9	17.0	1.76	1.6
33	1.80	0.47	60	260	6	496.2	12.2	32.8	17.1	1.92	1.8
34	1.78	0.49	82	0	102	492.4	16.9	29.8	15.7	1.90	2.3
35	1.79	0.48	109	516	200	493.9	17.2	25.2	13.8	1.83	1.6
36	1.69	0.49	86	261	206	494.3	16.4	28.4	14.9	1.91	2.3
37	1.68	0.48	103	576	101	490.9	19.8	26.0	14.4	1.81	1.9
38	1.59	0.49	63	431	36	492.8	15.9	32.5	16.9	1.92	2.7
39	1.53	0.47	36	75	213	501	10.9	36.3	18.1	2.01	3.2
40	1.39	0.45	108	750	114	488.2	22.8	30.0	17.3	1.73	4.4
41	1.23	0.48	88	0	109	486.5	25.5	33.8	18.6	1.82	7.7
42	1.22	0.49	61	455	15	487	23.1	36.7	19.6	1.87	7.2
43	1.42	0.44	46	65	238	496.4	13.1	37.4	19.4	1.93	1.9

Ex	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	Co (ppm)	V ₂ O ₅ (ppm)	Cr ₂ O ₃ (ppm)	λ _D * (nm)	P (%)	TLA4 (%)	TE4 (%)	SE4	TUV4 (%)
44	1.77	0.47	96	931	218	498.1	14.0	24.5	13.3	1.84	1.8
45	1.63	0.46	86	178	9	489.7	18.4	32.4	18.2	1.78	1.8
46	1.78	0.48	62	813	236	508.8	9.84	28.9	14.5	1.99	2.0
47	1.58	0.45	95	247	5	488.2	21.2	30.8	17.4	1.77	1.8
48	1.78	0.48	105	878	24	492.1	17.9	24.8	13.8	1.80	1.8
49	1.41	0.48	41	950	15	494.7	12.9	38.2	20.6	1.85	1.9
50	1.42	0.45	79	0	109	490.0	17.7	36.0	20.6	1.75	1.7
51	1.41	0.49	102	852	164	489.1	22.9	28.1	16.1	1.75	1.7
52	1.39	0.48	92	750	54	488.4	21.8	31.6	17.2	1.84	1.8
53	1.70	0.49	59	190	97	495.4	13.5	34.0	17.9	1.90	1.9
54	1.75	0.435	48	0	5	495.4	11.5	38.5	22.0	1.75	1.8
55	1.68	0.43	44	879	35	506.9	8.1	36.8	20.0	1.84	1.8

NB: * = exprimé en SI à 5 mm. ill. C

REVENDICATIONS

1. Verre sodo-calcique coloré composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il contient de 0.40 à 0.52 % en poids de FeO, présente sous illuminant A et pour une épaisseur de verre de 4 mm une transmission lumineuse (TLA4) inférieure à 5 70 %, une sélectivité (SE4) supérieure à 1.65 et une transmission du rayonnement ultraviolet (TUV4) inférieure à 8 %.
2. Verre coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une sélectivité (SE4) supérieure ou égale à 1.70, de préférence à 1.75.
3. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 ou 10 2, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse supérieure à 15 %, de préférence à 20 % et inférieure à 50 %, de préférence à 45 %.
4. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 3, caractérisé en ce qu'il présente pour une épaisseur de verre de 5 mm une longueur d'onde dominante (λ_D) inférieure à 550 nm, de préférence inférieure à 520 nm.
5. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il présente une pureté (P) supérieure à 9 %, de préférence supérieure à 10 %.
6. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 20 4, caractérisé en ce qu'il contient en plus du Fe, un au moins des agents colorants Cr, Co, V, Se, Ti, Ce, Mn.
7. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 5, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés optiques suivantes:

20 % < TLA4 < 40 %
15 % < TE4 < 25 %
0 % < TUV4 < 5 %
480 nm < λ_D < 520 nm
10 % < P < 20 %
8. Verre coloré selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe₂O₃:

Fe ₂ O ₃	1.2 à 1.85 %
FeO	0.40 à 0.50 %
Co	0.0020 à 0.0130 %
Cr ₂ O ₃	0 à 0.0240 %
V ₂ O ₅	0 à 0.1 %

Se 0 à 0.0015 %

9. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés optiques suivantes:

5 25 % < TLA4 < 35 %

15 15 % < TE4 < 20 %

0 % < TUV4 < 3.5 %

495 nm < λ_D < 500 nm

10 10 % < P < 15 %

10 11. Verre coloré selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il présente une TLA4 inférieure à 30 %, de préférence inférieure à 28 %.

15 11. Verre coloré selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

15 Fe_2O_3 1.45 à 1.85 %

15 FeO 0.40 à 0.45 %

15 Co 0.0030 à 0.0120 %

15 Cr_2O_3 0.0190. à 0.0230 %

15 V_2O_5 0.0350 à 0.0550 %

15 Se 0 à 0.0010 %

20 12. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que son pourcentage en poids de FeO est supérieur à 0.42.

25 13. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il ne contient pas de Se parmi ses agents colorants.

14. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il présente pour une épaisseur de 5 mm une transmission lumineuse sous illuminant C (TLC5) comprise entre 15 et 35 %.

15. Verre coloré selon une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche d'oxydes métalliques.

30 16. Verre coloré selon une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de feuille.

17. Verre coloré selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il entre dans la composition d'un vitrage pour automobile.

18. Verre coloré selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il entre dans la composition d'un vitrage feuilleté

35 19. Verre coloré selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce qu'il entre dans la composition d'une lunette arrière ou d'un vitrage latéral arrière pour automobile.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C3/087 C03C4/02

C03C4/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 825 156 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 25 February 1998 (1998-02-25) claims; examples 3,12 ---	1-4
A	DE 196 36 303 A (GLAVERBEL) 13 March 1997 (1997-03-13) claims; examples ---	1-16
A	EP 0 536 049 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 7 April 1993 (1993-04-07) claims; examples ---	1-16
A	EP 0 831 071 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 25 March 1998 (1998-03-25) claims; examples ---	1-16
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

30 September 1999

08/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kuehne, H-C

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 411 922 A (JONES JAMES V) 2 May 1995 (1995-05-02) claims; examples; tables 1,3 ---	1-16
A	EP 0 816 296 A (PPG INDUSTRIES INC) 7 January 1998 (1998-01-07) examples 38,87,106,130 examples 150,203,208 claims; example 210 ---	1-16
A	EP 0 803 479 A (ASAHI GLASS CO LTD) 29 October 1997 (1997-10-29) claims; examples -----	1-16

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0825156 A	25-02-1998	JP	10114540 A	06-05-1998
DE 19636303 A	13-03-1997	LU	88653 A	04-10-1996
		BE	1009572 A	06-05-1997
		BR	9604208 A	26-05-1998
		CZ	9602609 A	11-06-1997
		FR	2738240 A	07-03-1997
		GB	2304709 A, B	26-03-1997
		IT	T0960721 A	02-03-1998
		JP	9124341 A	13-05-1997
		NL	1003958 C	03-04-1997
		NL	1003958 A	11-03-1997
		PL	315934 A	17-03-1997
		PT	101913 A, B	30-04-1997
		SE	507978 C	03-08-1998
		SE	9603216 A	07-03-1997
		US	5877103 A	02-03-1999
EP 0536049 A	07-04-1993	FR	2682101 A	09-04-1993
		AT	156103 T	15-08-1997
		CA	2097189 A	04-04-1993
		CZ	9301210 A	18-05-1994
		DE	69221244 D	04-09-1997
		DE	69221244 T	19-03-1998
		DK	536049 T	09-03-1998
		EP	0768284 A	16-04-1997
		ES	2107515 T	01-12-1997
		WO	9307095 A	15-04-1993
		JP	6503300 T	14-04-1994
		PL	299429 A	21-03-1994
		PL	170583 B	31-01-1997
		SK	70593 A	06-10-1993
		US	5545596 A	13-08-1996
		US	5582455 A	10-12-1996
EP 0831071 A	25-03-1998	FR	2753700 A	27-03-1998
		BR	9704764 A	03-11-1998
		JP	10203844 A	04-08-1998
		PL	322190 A	30-03-1998
US 5411922 A	02-05-1995	CA	2179607 A	06-07-1995
		DE	69406309 D	20-11-1997
		DE	69406309 T	19-02-1998
		EP	0737170 A	16-10-1996
		WO	9518075 A	06-07-1995
		JP	9509391 T	22-09-1997
EP 0816296 A	07-01-1998	AU	691144 B	07-05-1998
		AU	2843797 A	05-02-1998
		BR	9702552 A	10-11-1998
		CA	2209122 A	02-01-1998
		CN	1176230 A	18-03-1998
		EP	0936197 A	18-08-1999
		JP	10114539 A	06-05-1998
		NZ	328222 A	25-03-1998
EP 0803479 A	29-10-1997	WO	9717303 A	15-05-1997

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C3/087 C03C4/02

C03C4/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 825 156 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 25 février 1998 (1998-02-25) revendications; exemples 3,12 ---	1-4
A	DE 196 36 303 A (GLAVERBEL) 13 mars 1997 (1997-03-13) revendications; exemples ---	1-16
A	EP 0 536 049 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 7 avril 1993 (1993-04-07) revendications; exemples ---	1-16
A	EP 0 831 071 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 25 mars 1998 (1998-03-25) revendications; exemples ---	1-16
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30 septembre 1999

08/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kuehne, H-C

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 411 922 A (JONES JAMES V) 2 mai 1995 (1995-05-02) revendications; exemples; tableaux 1,3 ---	1-16
A	EP 0 816 296 A (PPG INDUSTRIES INC) 7 janvier 1998 (1998-01-07) exemples 38,87,106,130 exemples 150,203,208 revendications; exemple 210 ---	1-16
A	EP 0 803 479 A (ASAHI GLASS CO LTD) 29 octobre 1997 (1997-10-29) revendications; exemples -----	1-16

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0825156 A	25-02-1998	JP 10114540 A	06-05-1998
DE 19636303 A	13-03-1997	LU 88653 A BE 1009572 A BR 9604208 A CZ 9602609 A FR 2738240 A GB 2304709 A, B IT T0960721 A JP 9124341 A NL 1003958 C NL 1003958 A PL 315934 A PT 101913 A, B SE 507978 C SE 9603216 A US 5877103 A	04-10-1996 06-05-1997 26-05-1998 11-06-1997 07-03-1997 26-03-1997 02-03-1998 13-05-1997 03-04-1997 11-03-1997 17-03-1997 30-04-1997 03-08-1998 07-03-1997 02-03-1999
EP 0536049 A	07-04-1993	FR 2682101 A AT 156103 T CA 2097189 A CZ 9301210 A DE 69221244 D DE 69221244 T DK 536049 T EP 0768284 A ES 2107515 T WO 9307095 A JP 6503300 T PL 299429 A PL 170583 B SK 70593 A US 5545596 A US 5582455 A	09-04-1993 15-08-1997 04-04-1993 18-05-1994 04-09-1997 19-03-1998 09-03-1998 16-04-1997 01-12-1997 15-04-1993 14-04-1994 21-03-1994 31-01-1997 06-10-1993 13-08-1996 10-12-1996
EP 0831071 A	25-03-1998	FR 2753700 A BR 9704764 A JP 10203844 A PL 322190 A	27-03-1998 03-11-1998 04-08-1998 30-03-1998
US 5411922 A	02-05-1995	CA 2179607 A DE 69406309 D DE 69406309 T EP 0737170 A WO 9518075 A JP 9509391 T	06-07-1995 20-11-1997 19-02-1998 16-10-1996 06-07-1995 22-09-1997
EP 0816296 A	07-01-1998	AU 691144 B AU 2843797 A BR 9702552 A CA 2209122 A CN 1176230 A EP 0936197 A JP 10114539 A NZ 328222 A	07-05-1998 05-02-1998 10-11-1998 02-01-1998 18-03-1998 18-08-1999 06-05-1998 25-03-1998
EP 0803479 A	29-10-1997	WO 9717303 A	15-05-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.